



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 11 765.2

**Anmeldetag:** 18. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten, textilen Materialien

**IPC:** D 06 P, C 07 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten, textilen Materialien**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien.

10 Aus US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 sind spezielle makrocyclische Metallkomplexe bekannt, die als Bleichaktivatoren Verwendung finden können. In Kombination mit einer Peroxidquelle, bevorzugt Wasserstoffperoxid, ist mit diesen Bleichaktivatoren die Durchführung von Oxidationsreaktionen möglich. Derartige Oxidationsreaktionen werden zum Beispiel in der Papierbleiche, zur Entfärbung von  
15 gefärbten Abwässern oder in der Entschwefelung von Kraftstoffen durchgeführt. Auch der Einsatz in Haushaltswaschmitteln zur Entfernung bzw. Entfärbung von Verschmutzungen auf der Wäsche und in der Waschflotte wird beschrieben. Bei all diesen Anwendungen führt der Einsatz der speziellen makrocyclischen Metallkomplexe zu einer Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zur alleinigen  
20 Behandlung nur mit einer Peroxidquelle.

In der Textilindustrie ist es grundsätzlich ein Problem, nach dem Färben oder Bedrucken von Textilien den überschüssigen, nicht mit der Ware verbundenen Farbstoff zu entfernen. Die Farbgebung des textilen Materials, also das Bedrucken  
25 oder die Färbung, wird im Folgenden mit dem Begriff „Färben“ oder „Färbung“ umschrieben.

Zur Entfernung des nichtgebundenen Farbstoffs muss der Färber im Anschluss an die eigentliche Färbung einen sehr zeit- und kostenintensiven Waschprozess  
30 durchführen. Nur so ist es möglich, die vom Verbraucher geforderte Warenqualität bezüglich Wasch-, Reib- und Ausblutechtheit zu erreichen. Einen Ansatz zur

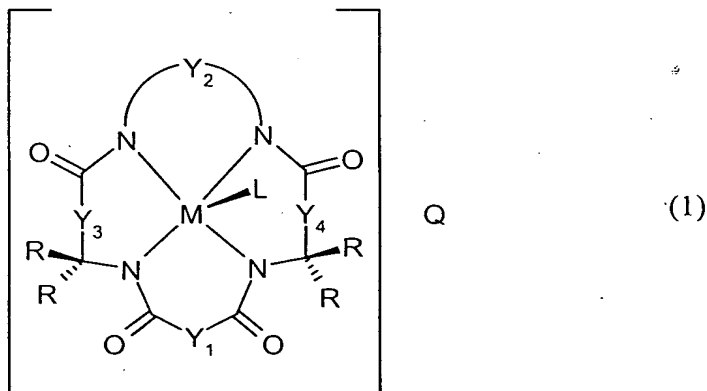
Verkürzung des Waschprozesses nach dem Färben von textilem Material wurde in WO-A 92/18687 und EP-A-01 045 934 anhand der Verwendung von Additivsystemen auf enzymatischer Basis aufgezeigt.

5 Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass bei Einsatz eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel die Entfärbung des überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien ganz hervorragend möglich ist.

10 Vorteilhafterweise gelingt es bei diesem Verfahren, sehr selektiv den überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von dem gefärbten Textil zu entfernen, ohne dass jedoch eine Entfärbung des gefärbten Textils selber eintritt.

15 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend die beiden Komponenten

1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)



worin

20  $Y_1$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

$Y_2$  ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

25  $R$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy,

Phenoxy,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  oder  $\text{CF}_3$  bedeuten oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,

10 Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist

und

2) ein Oxidationsmittel

15 zur Entfernung überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien.

Bevorzugt stehen im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

$\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_3$  und  $\text{Y}_4$  unabhängig voneinander für eine  $(-\text{CH}_2-)_x$  Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der  $(-\text{CH}_2-)_x$  Gruppe durch einen Rest  $\text{R}^i$  substituiert sein können, wobei  $\text{R}^i$  für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste  $\text{R}^i$ , die an zwei benachbarte C-Atome der  $(-\text{CH}_2-)_x$  Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann.

$\text{Y}_2$  steht im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) bevorzugt

30 für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke, bevorzugt für eine  $(-\text{CH}_2-)_y$  Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der  $(-\text{CH}_2-)_x$  Gruppe durch einen Rest  $\text{R}^{ii}$  substituiert sein können, wobei  $\text{R}^{ii}$  für Alkyl, Cycloalkyl,

Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R<sup>ii</sup>, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

Die Reste R stehen im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub> oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, stehen zusammen für einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenylring, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

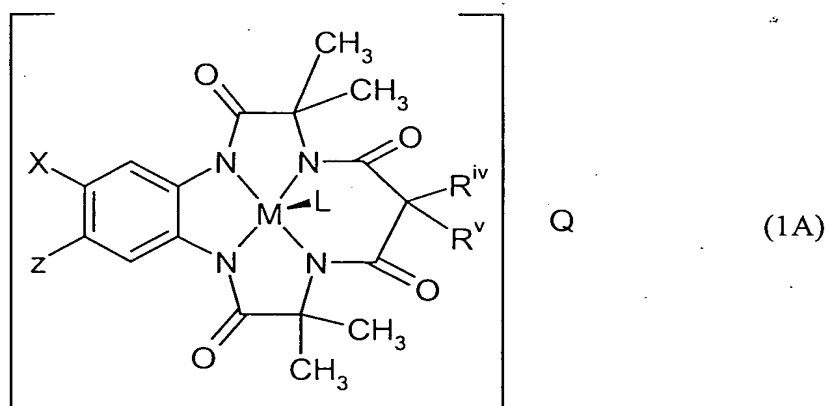
Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) steht Q für ein Gegenion, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist üblicherweise negativ, bevorzugt -1. Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten negativen Ladung von -1 entsprechend +1.

Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium,  $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$  und  $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$ , wobei  $\text{R}^{\text{iii}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

L ist jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl oder CN.

Die vorstehend genannten bevorzugten und insbesondere bevorzugten Bedeutungen für die Reste  $\text{Y}_1\text{-Y}_4$ , R,  $\text{R}^{\text{i}}$ ,  $\text{R}^{\text{ii}}$ ,  $\text{R}^{\text{iii}}$ , Q und L können beliebig miteinander kombiniert werden.

Bevorzugt wird bei der erfindungsgemäßen Verwendung ein Oxidationssystem eingesetzt, welches einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) enthält



worin

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

$\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen können oder  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$

- zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann,
- M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI
- 5 darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,
- Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und
- L ein weiterer Ligand ist.

10

Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (1A) können X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste darstellen. Die elektronenabgebenden oder elektronenziehenden Reste verändern die Elektronendichte des Metallligand-Komplexes und beeinflussen somit seine

15 Reaktivität.

20

Geeignete elektronenziehende Reste sind beispielsweise Halogene, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3\text{R}^{\text{vi}}$ , wobei  $\text{R}^{\text{vi}}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, oder  $\text{NO}_2^-$ .

25

Geeignete elektronenabgebende Reste sind beispielsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, und Wasserstoff.

30

Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (1A) bedeuten  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkinyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste. Bevorzugt stehen  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  unabhängig voneinander für Alkyl, besonders bevorzugt für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkyl. Insbesondere bevorzugt sind  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  identisch und bedeuten Methyl oder Ethyl.

Ferner bevorzugt bilden  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring. Dieser Cycloalkylring oder Cycloalkenyl-Ring kann ein oder mehrere Heteroatome einschließen, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder wird ausgewählt aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente.

5 Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

10 Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) steht Q für ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist üblicherweise negativ, bevorzugt -1. Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten negativen Ladung von -1 entsprechend +1.

15 Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium,  $\text{NR}_4^{iii+}$  und  $\text{PR}_4^{iii+}$ , wobei  $\text{R}^{iii}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls mindestens ein anderes Atom als Kohlenstoff enthält.

20 Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) ist L jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl oder CN.

25 Die Herstellung der bei der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten makrocyclischen Metallkomplexe ist in EP-A-918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 beschrieben, auf die hiermit explizit Bezug genommen wird.

30 Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um ein organisches oder anorganisches Oxidationsmittel handeln. Üblicherweise wird eine Peroxyverbindung eingesetzt. Geeignet sind Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, organische Peroxide, Persulfate, Perphosphate und Persilikate.

Die Wasserstoffperoxid-Addukte schließen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Lithium- oder Kalium-, -carbonatperoxyhydrat sowie Harnstoff-Peroxid ein.

5 Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu erzeugen, umfassen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Lithiumperborat (als mono- oder tetrahydrat) ein. Derartige Perborate sind kommerziell erhältlich.

10 Alternativ kann auch die Kombination aus einer Alkohol-Oxidase und dem entsprechenden Alkohol als Peroxid-Quelle eingesetzt werden.

Organische Peroxide umfassen Benzoyl- und Cumolhydroperoxide.

15 Persulfate umfassen Peroxymonosulfat und Carot'sche Säure.

Besonders bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid und Natriumperborat.

20 Der makrocyclische Metallkomplex wird im erfindungsgemäß verwendeten Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01  $\mu\text{M}$  bis 1000  $\mu\text{M}$  eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1  $\mu\text{M}$  bis 100  $\mu\text{M}$ .

25 Das Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäß verwendeten Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01 - 1000 mM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1 - 100 ppm.

Bevorzugterweise wird die erfindungsgemäße Verwendung so durchgeführt, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

30

Bei der Färbung kann es sich um eine Färbung mit allen marktüblichen Farbstoffen handeln. Zu nennen sind hier Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe,

Substantivfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Dispersfarbstoffe, Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe.

5 Bevorzugt handelt es sich um Färbungen mit wasserlöslichen Farbstoffen, besonders bevorzugt um Färbungen mit Reaktivfarbstoffen.

10 Bevorzugt wird das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder die beiden Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt.

15 Besonders bevorzugt wird das gefärbte textile Material in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht.

20 Der makrocyclische Metallkomplex wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen. Geeignete pH-Stabilisatoren sind  
25 Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

Wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid benutzt, so wird dieses in Form von z.B. handelsüblichen wässrigen Lösungen mit einem Gehalt von 3-50% eingesetzt.

30 Es kann vorteilhaft sein, bei der erfindungsgemäßen Verwendung neben dem Oxidationssystem noch weitere Additive einzusetzen, wie waschaktive Substanzen, bevorzugt Tenside, Sequestriermittel, Entschäumer, Enzyme, wie Amylasen, Pektinasen, Proteasen, Peroxydase, Laccasen oder Lipasen,

Wasserkonditionierungsmittel, wie Wasserenthärter, pH-Stabilisatoren, wie Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen oder Lösungsmittel, die wasserlöslich oder zumindest teilweise wasserlöslich sind. Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, 5 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

10 Solche Additive werden mit 0-50 Gew.%, bevorzugt 0.01-30 Gew.%, bezogen auf die Spülflotte eingesetzt.

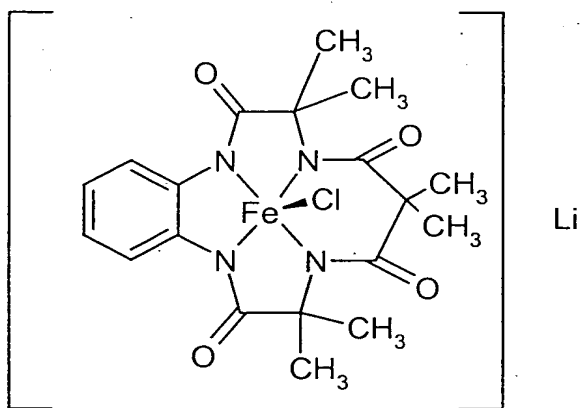
Die Behandlungszeit des gefärbten textilen Materials in einem Spülschritt richtet sich nach Art und Menge des zu entfärbenden, überschüssigen Farbstoffes. In der Regel 15 sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder beider Komponenten des Oxidationssystems vorteilhaft sein.

Bei den gefärbten textilen Materialien kann es sich um Baumwolle, Viskose, 20 Zellwolle, Lyocell, Wolle, Seide, Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril und Elasthan, oder um deren Mischungen handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um Baumwolle, Viskose und Lyocell oder deren Mischungen mit Polyester, Polyamid oder Elasthan.

25 Das Verfahren zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95 °C, bevorzugt 40-80 °C durchgeführt. Der pH-Wert in der Spülflotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Beispiel

Der im nachfolgenden Beispiel eingesetzte makrocyclischen Metallkomplex



5

wird nach der in den Beispielen 1-6 der WO-A-02/16330 beschriebenen Methode hergestellt. Diese Verbindung wird im Folgenden als **1b** bezeichnet.

10

Ausgangspunkt ist eine abgekochte und gebleichte Baumwollwirkware, die in einem Laborfärbeapparat (z.B. Mathis Spectradye) bei einem Flottenverhältnis von 1:10 nach folgender Rezeptur gefärbt wird:

10g Baumwolle werden in einer Flotte bestehend aus

15

- 0.4 g/l RESPUMIT® NF
- 0.5 g/l PERSOFTAL® L und
- 80 g/l Natriumchlorid

10 Minuten bei 25°C vorbehandelt. Nach Erwärmen auf 50°C folgt die Zugabe von

8 Gew.% Remazol® Tiefschwarz N, bezogen auf das zu färbende Material, in 3 Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Zugabe von

20

2.0 g/l Natriumcarbonat

in drei Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Zugabe von

3.0 g/l Natronlauge 50%ig

in drei Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Abschließend wird mit 1°C/min auf 60°C aufgeheizt und dann 60 Minuten bei 60°C behandelt.

Direkt im Anschluss an die Färbung wird das gefärbte Muster in einem Flottenverhältnis von 1:10 auf folgende Weise gespült:

- Ablassen der Färbeflotte
- (1. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 60°C spülen, Ablassen der Flotte
- (2. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 95°C spülen, Ablassen der Flotte
- (3. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser zusammen mit 1 µM Verbindung **1b**, 5 Minuten bei 60°C behandeln, Zugabe von 4.4 mM Wasserstoffperoxid, 10 Minuten bei 60°C behandeln, Ablassen der Flotte
- (4. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 40°C spülen und Ablassen der Flotte

Abschließend wird das Muster geschleudert und getrocknet.

In einem Vergleichsversuch wird der 3. Spülschritt ohne Zusatz von Verbindung **1b** und ohne Wasserstoffperoxid durchgeführt. Ansonsten erfolgen alle Schritte in gleicher Weise.

Die folgende Tabelle zeigt die Farbigkeit der einzelnen Spülflotten (bestimmt als Extinktion bei 598 nm; je geringer die Extinktion ist, desto geringer ist die Farbigkeit):

	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch
Nach dem:	E bei 598 nm	E bei 598 nm
2. Spülschritt	Ca. 7.6	Ca. 7.6
3. Spülschritt	0.5	Ca. 3.2
4. Spülschritt	0.3	1.2

Man erkennt deutlich die wesentlich bessere Entfärbung der Spülflotte in Bad 3 in Gegenwart von Verbindung **1b** und Wasserstoffperoxid und die damit einhergehende geringere Farbigkeit der letzten Spülflotte für das erfindungsgemäße Verfahren.

5

Zur Beurteilung des Auswascheffektes wird die Wasserechtheit der Färbung nach DIN 54006 (Wasserechtheit von Färbungen, schwere Beanspruchung) bestimmt. Als Begleitgewebe dient Baumwolle. Die Beurteilung läuft von Note 1 bis 5, wobei 5 die beste Echtheit bedeutet.

10

	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch
Note	2	2-3

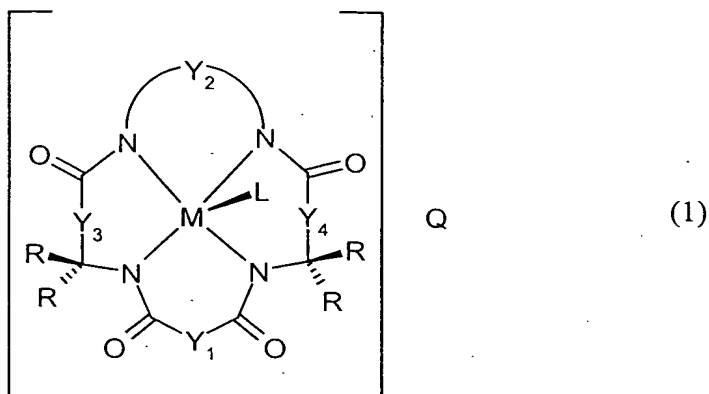
Das erfindungsgemäße Verfahren liefert demnach eine deutlich, um eine halbe Note verbesserte Wasserechtheit.

15

Die Färbung der Baumwolle ist durch die Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem nicht beeinflusst worden.

Patentansprüche:

1. Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend die beiden Komponenten
- 1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)



worin

$Y_1$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

$Y_2$  ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  oder  $\text{CF}_3$  bedeuten oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,

Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist

und

2) ein Oxidationsmittel

zur Entfernung überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien.

5

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet ist, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

10

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

$Y_1$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  unabhängig voneinander für eine  $(-CH_2-)_x$  Gruppe stehen, wobei  $x$  gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der  $(-CH_2-)_x$  Gruppe durch einen Rest  $R^i$  substituiert sein können, wobei  $R^i$  für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste  $R^i$ , die an zwei benachbarte C-Atome der  $(-CH_2-)_x$  Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann.

15

20

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

25

$Y_2$  für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke steht, bevorzugt für eine  $(-CH_2-)_y$  Gruppe, wobei  $y$  gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der  $(-CH_2-)_x$  Gruppe durch einen Rest  $R^{ii}$  substituiert sein können, wobei  $R^{ii}$  für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste  $R^{ii}$ , die an zwei benachbarte C-Atome der  $(-CH_2-)_x$  Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome,

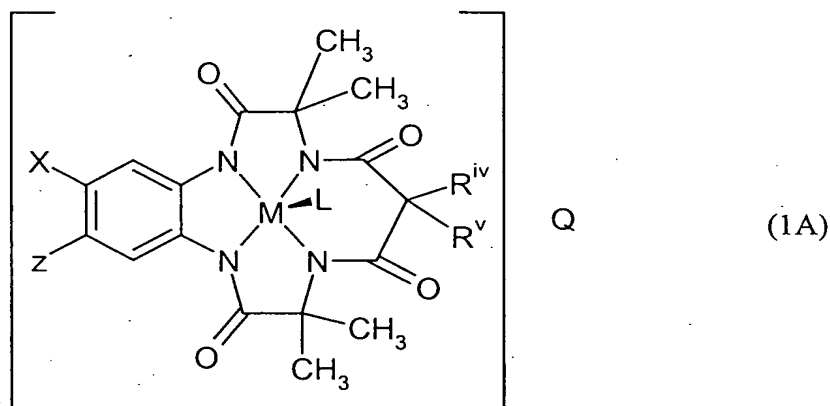
30

bevorzugt N, O oder S enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

- 5      5.      Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)
- 10      die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub> stehen oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-,
- 15      Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.
6.      Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt
- 20      oder Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente steht.
7.      Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen
- 25      Formel (1) Q für ein Alkalimetall-Gegenion steht, bevorzugt für Kalium, Lithium oder Natrium, NR<sup>iii</sup><sub>4</sub><sup>+</sup> und PR<sup>iii</sup><sub>4</sub><sup>+</sup>, wobei R<sup>iii</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder
- 30      Stickstoff enthält.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) L ein labiler Ligand ist, bevorzugt  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl oder CN.

5 9. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein makrocyclischer Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt wird



worin

10

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

$\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen oder  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

15

M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,

20

Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist.

25

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass X und Z in der allgemeinen Formel (1A) unabhängig voneinander Halogen, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3\text{R}^{\text{vi}}$ , wobei  $\text{R}^{\text{vi}}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$ , bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy,  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ , bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, oder Wasserstoff bedeuten.
11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA)  $\text{R}^{\text{iv}}$  und  $\text{R}^{\text{v}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ , insbesondere bevorzugt beide identisch Methyl oder Ethyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkinyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste bedeuten oder zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring bilden, wobei der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Rest gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.
12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat, Harnstoff-Peroxid oder Verbindungen handelt, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumperborat (als mono- oder tetrahydrat), organische Peroxide, bevorzugt Benzoyl- oder Cumolhydroperoxide, Persulfate, bevorzugt Peroxymonosulfat und Caro'sche Säure, Perphosphate oder Persilikate.
13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder die

zwei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte textile Material in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.
15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein mit wasserlöslichen Farbstoffen, bevorzugt Reaktivfarbstoffen gefärbtes textiles Material handelt.
16. Gefärbtes, textiles Material erhältlich durch die Verwendung eines Oxidationssystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-15.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten, textilen Materialien

Durch Einsatz eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel gelingt es, überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von gefärbten, textilen Materialien nach einer Färbung zu entfernen, ohne dass die eigentliche Färbung des textilen Materials angegriffen wird. Der Einsatz des Oxidationssystems erfolgt bevorzugt in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte.